











**METHOD FOR TREATING BY COMBUSTION CARBON-CONTAINING PARTICLES IN AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST CIRCUIT****Publication number:** WO9967509 (A1)**Publication date:** 1999-12-29**Inventor(s):** BLANCHARD GILBERT [FR]; MUSTEL WILLIAM [FR];  
SEGUELONG THIERRY [FR]**Applicant(s):** RHONE POULENC CHIMIE [FR]; BLANCHARD GILBERT  
[FR]; MUSTEL WILLIAM [FR]; SEGUELONG THIERRY [FR]**Classification:****- international:** **B01D53/94; B01J23/90; B01J38/04; B01J38/12;  
F01N3/023; F01N3/035; F01N3/20; B01D53/94; B01J23/90;  
B01J38/00; F01N3/023; F01N3/035; F01N3/20; (IPC1-  
7): F01N3/02; C10L10/06****- European:** B01D53/94F2C; B01D53/94F2D; B01J23/90; B01J38/04;  
B01J38/12; F01N3/023; F01N3/023B; F01N3/035**Application number:** WO1999FR01378 19990610**Priority number(s):** FR19980007859 19980622**Also published as:** FR2780096 (A1) US6767526 (B1) TW417004 (B) KR20010053078 (A) EP1090211 (A1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** EP0758713 (A1) WO9728358 (A1) EP0835684 (A2) WO9716632 (A1) EP0341832 (B1)

more &gt;&gt;

**Abstract of WO 9967509 (A1)**

The invention concerns a method for treating by combustion carbon-containing particles collected on a filter placed in an internal combustion engine exhaust circuit characterised in that said particle combustion is carried out by contacting them with a gas mixture comprising at least nitrogen dioxide generated inside said engine exhaust circuit, said particles having been seeded prior to being burnt by at least an oxidation catalyst converter.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>F01N 3/02, C10L 10/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/67509</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 29 décembre 1999 (29.12.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/01378 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 10 juin 1999 (10.06.99)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/07859 22 juin 1998 (22.06.98) FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny le Sec (FR). MUSTEL, William [FR/FR]; 15, rue Féron, F-95160 Montmorency (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de Lisle, F-92800 Puteaux (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR TREATING BY COMBUSTION CARBON-CONTAINING PARTICLES IN AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST CIRCUIT  <b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES CARBONEES DANS UN CIRCUIT D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for treating by combustion carbon-containing particles collected on a filter placed in an internal combustion engine exhaust circuit characterised in that said particle combustion is carried out by contacting them with a gas mixture comprising at least nitrogen dioxide generated inside said engine exhaust circuit, said particles having been seeded prior to being burnt by at least an oxidation catalyst converter.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PROCEDE DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES CARBONEES DANS UN CIRCUIT D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE

5

La présente invention a pour objet un procédé pour réduire les émissions nocives des moteurs à combustion interne et limiter significativement leurs rejets carbonés.

10

Elle concerne plus particulièrement l'utilisation conjointe d'au moins un catalyseur d'oxydation desdites particules carbonées et de dioxyde d'azote pour la combustion des matières carbonées issues de moteurs à combustion interne.

15

Lors de la combustion des carburants, les produits carbonés ou hydrocarbonés forment dans leurs produits de combustion, des particules carbonées également désignées dans la suite de la description sous l'expression de "suie(s)" qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. Par ailleurs, ces suies se déposent sur l'ensemble des parois internes du moteur et peuvent occasionner des dysfonctionnements en particulier dans les turbocompresseurs.

20

En conséquence, il est recherché depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées. Cette recherche est par ailleurs concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et de gaz nocifs et mutagènes, tels que les oxydes d'azote.

25

De très nombreuses solutions ont été proposées pour réduire ces émissions carbonées.

30

Parmi ces solutions, la technique la plus couramment retenue consiste à adapter dans les circuits d'échappement un filtre susceptible d'arrêter la totalité ou une très forte proportion des particules carbonées engendrées par la combustion des divers combustibles. Il a ainsi été réalisé des filtres qui installés dans les circuits d'échappement permettent de réduire d'au moins 85 % en masse les émissions de suies.

35

Le problème à résoudre a alors été déplacé au niveau de ces filtres. En s'accumulant progressivement dans les filtres, les suies provoquent dans un premier temps, une augmentation de perte de charge et, dans un second temps, un début d'obturation qui conduit à une perte de performances du moteur à combustion interne.

Les efforts de recherche se sont alors portés sur le brûlage de suies collectées par ces filtres.

Cette opération dite de brûlage est extrêmement délicate à prévoir et à mettre en œuvre.

5           On peut provoquer la combustion des suies de manière intermittente soit par un chauffage électrique soit par un brûleur ou toute autre technique utilisant une source d'énergie externe.

10           Une autre solution consiste à puiser la chaleur nécessaire à l'allumage de ces suies dans le moteur lui-même de manière à chauffer les suies accumulées dans le filtre et ipso facto à provoquer leur inflammation (température de l'ordre de 500-600°C).

On a également proposé d'introduire des précurseurs de catalyseur d'inflammation dans les différents carburants, de manière à abaisser la température de l'inflammation des suies.

15           Une autre solution vise à utiliser des catalyseurs d'oxydation à base de métaux nobles déposés sur des supports à base d'alumine ou titane. Ils permettent de faciliter à basse température, l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures gazeux émis par les moteurs diesel. Le rejet de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés dès 300°C, est ainsi réduit  
20 de façon significative de l'ordre de 80 à 90 %. Toutefois, il est important de noter que ces catalyseurs n'ont aucune action d'oxydation de la partie carbonée des suies et présentent de plus l'inconvénient de rejeter dans l'atmosphère des quantités non négligeables d'acide nitrique qui provoquent une augmentation des pluies acides nocives pour l'homme et l'environnement. Or comme  
25 mentionné précédemment, la recherche d'une solution pour la combustion des suies est concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et celle de gaz réputés mutagènes et toxiques comme les oxydes d'azotes.

30           Une des solutions à ce jour les plus intéressantes consiste à ajouter directement aux carburants un additif dérivant de métaux de transition, d'alcalins d'alcalino-terreux et/ou de terres rares (EP 05 99 717). On améliore ainsi significativement la combustion de ces suies. Toutefois pour que

l'oxydation de ces suies soit optimale, il demeure nécessaire que la température des gaz à traiter soit au moins de l'ordre de 300°C.

Une autre solution proposée, met à profit la composition des gaz d'échappement issus des moteurs diesels. Généralement, ces gaz comprennent en quantités significatives des oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et le cas échéant du dioxyde de soufre. C'est ainsi que le brevet EP 341 832 propose de convertir ce monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par oxydation catalytique et d'utiliser le dioxyde d'azote ainsi généré comme agent oxydant des particules de carbone accumulées sur le filtre. Toutefois, les conditions de température dans laquelle la combustion intervient sont étroites. Elles sont limitées à une température comprise entre 250°C et 400°C. Enfin, il apparaît que la vitesse de la réaction d'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote est diminuée de manière non négligeable par le dioxyde de soufre et lorsque le rapport entre les oxydes d'azote ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) et le carbone formé par le moteur est insuffisant.

La présente invention a plus particulièrement pour objet de proposer un nouveau procédé de traitement permettant précisément d'optimiser la combustion des particules carbonées dans une gamme de températures significativement élargie.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

De manière inattendue, les inventeurs ont en effet constaté que lorsque l'oxydation des suies par du dioxyde d'azote est conduite en présence d'un catalyseur d'oxydation des suies, encore désigné ci-après sous la

dénomination "COS", il est possible de réaliser leur combustion dans une gamme de températures significativement élargie.

La combustion des particules est avantageusement réalisée à une température inférieure à celle nécessaire à la combustion des particules simplementensemencées par un catalyseur d'oxydation. Cette température de combustion par du dioxyde d'azote est également inférieure à celle nécessaire à la combustion de particules non ensemencées.

Le procédé revendiqué rend également possible la combustion des particules dans un large intervalle de température qui correspond à celui rencontré pour les gaz d'échappement moteurs Diesel. Ainsi, contrairement à d'autres procédés, le procédé de l'invention est efficace à très basse température d'échappement, c'est-à-dire à moins de 250°C et en particulier dans la gamme 200-250°C. Toutefois, il demeure également efficace à des températures dépassant 400°C.

15

Par particules ensemencées avec un catalyseur d'oxydation, on entend couvrir au sens de l'invention des particules carbonées dans lesquelles et/ou sur lesquelles est dispersé, sous la forme de très fines particules, le catalyseur d'oxydation des suies, COS. Dans le cadre de l'invention, les particules carbonées possèdent la particularité d'être déjà associées au catalyseur d'oxydation lorsqu'elles sont mises en présence du dioxyde d'azote.

En ce qui concerne le catalyseur d'oxydation COS, il comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares. Ces éléments y sont de préférence incorporés sous la forme de leurs oxydes. Le catalyseur peut bien entendu comprendre plusieurs éléments, chaque élément pouvant être présent, indépendamment l'un de l'autre, sous la forme de son oxyde correspondant ou non.

Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur d'oxydation est un composé contenant au moins une terre rare.

Sous l'expression de "terre rare" on entend désigner les éléments dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71 ainsi que l'yttrium.

Les terres rares et notamment les oxydes de terres rares comme en particulier ceux du cérium catalysent en effet efficacement l'oxydation des matières carbonées.

En ce qui concerne la terre rare, celle-ci peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le lanthane et leurs mélanges. Le cérium, le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le praséodyme et leurs mélanges, sont particulièrement préférés. Dans le cas particulier des mélanges de terres rares, il est préférable que le cérium et/ou le lanthane soient majoritaires.

On peut également utiliser dans le cadre de cette invention, un composé contenant au moins une terre rare qui comprend au moins du cérium en mélange avec un ou plusieurs autres éléments.

A titre représentatif de cet autre élément, on peut mentionner plus particulièrement le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition, comme les éléments des colonnes IB, VIIA et VIII de la classification périodique notamment le cuivre, le manganèse et le fer.

Pour l'ensemble de l'exposé, la classification périodique est celle publiée dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1, janvier 1996.

Dans leur fonction catalytique, ces métaux sont de préférence sous la forme de leurs oxydes.

Le catalyseur d'oxydation COS,ensemencé au niveau des suies est avantageusement incorporé dans celles-ci via l'introduction, d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

Au sens de l'invention, on entend désigner par "sol" une suspension colloïdale organique à base d'au moins un des éléments précités.

Conviennt tout particulièrement à l'invention les sols organiques décrits dans les demandes EP 671 205, EP 737 236 et WO 97/19022. Pour ce qui est de la préparation de ces sols on se reportera également à l'enseignement de ces titres.



Une autre possibilité consiste à introduire le catalyseur COS sous diverses formes soit dans l'air à l'admission du moteur soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui-même en amont du filtre à particules.

5           Avantageusement, on détermine la quantité en catalyseur d'oxydation COS, à introduire dans le moteur de manière à ce que sa teneur atteigne au niveau des particules carbonées un niveau compris entre environ 0,1 % et 30 %, de préférence entre 0,1 et 15% exprimée en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie. Avantageusement cette teneur est  
10 d'au moins 0,5 % et de préférence au moins 2 %.

En ce qui concerne le dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées, sa concentration doit être suffisante pour pouvoir promouvoir l'oxydation des particules carbonées.

15           Comme mentionné précédemment, les gaz d'échappement émis par les moteurs à combustion peuvent comprendre outre les particules carbonées, des hydrocarbures imbrûlés, du monoxyde d'azote, de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du dioxyde d'azote et éventuellement du dioxyde de soufre.

20           Naturellement, le monoxyde d'azote est présent en proportion majoritaire par rapport au dioxyde d'azote.

En conséquence la concentration en  $\text{NO}_2$  à l'échappement doit être suffisante pour rendre possible l'oxydation des particules carbonées, un défaut de  $\text{NO}_2$  conduisant à une oxydation partielle des suies et donc à une  
25 accumulation progressive dans le filtre.

Selon une première variante de l'invention, on peut envisager d'ajuster la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées par un changement de réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies  
30 collectées sur le filtre.

Selon une seconde variante qui est à ce jour la variante préférée, la quantité en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion des particules

carbonées est générée par voie catalytique. Elle est obtenue par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

Tout catalyseur connu pour convertir le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention.

5 Il peut notamment être fait usage des catalyseurs déjà utilisés dans le secteur automobile pour la conversion catalytique des gaz d'échappement.

A titre illustratif de ceux-ci on peut notamment citer ceux à base de platine, palladium, ruthénium, rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine tel que l'oxyde de rhodium  $Rh_2O_3$  ou  
10 analogue. Conviennent également des oxydes simples ou mixtes tels que les oxydes de métaux de transition et plus particulièrement ceux à base de cérium et/ou de manganèse comme  $CeO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_3-CeO_2$ ,  $Mn_2O_3-CeO_2-ZrO_2$  et les systèmes pérovskites.

Ces métaux peuvent être déposés sur des supports de type  
15 alumine, titane, silice, zéolithes sous une forme pure ou dopée.

A titre illustratif de ce type de catalyseur on peut plus particulièrement citer un catalyseur à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane. Ce type de catalyseur est commercialisé par Rhodia (WO 97/49481).

20

La conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par voie catalytique peut être effectuée selon deux modes de réalisation. Elle peut être effectuée soit préalablement à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé ou de manière concomitante à l'oxydation des  
25 particules carbonées.

Selon le premier mode de réalisation, on réalise la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote préalablement à l'oxydation des particules carbonées. Elle est alors effectuée en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Pour se faire, on met en contact le gaz  
30 d'échappement contenant le monoxyde d'azote avec un catalyseur de conversion CC, placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Ce catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est déposé sur un support placé en amont du filtre contenant les

particules carbonées à oxyder et à travers duquel passe ledit gaz d'échappement avant d'entrer en contact avec le filtre comportant lesdites particules. Selon ce mode de réalisation, le support et le filtre sont agencés en série.

5 Dans un tel cas, il est souhaitable que la distance les séparant ne soit pas trop importante de manière à prévenir la manifestation de l'équilibre thermodynamique entre le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote qui tendrait à régénérer le monoxyde d'azote. Il est clair que cet ajustement relève des compétences de l'homme de l'art.

10

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée directement au niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées. Le catalyseur nécessaire à la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote  
15 est donc dans ce cas particulier présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre sous la forme d'une couche appliquée à la surface d'un support. Ce mode d'application est plus particulièrement privilégié  
20 lorsque la conversion est effectuée préalablement à l'oxydation des particules carbonées.

On peut également envisager de mettre en œuvre ce catalyseur de conversion sous une forme particulière notamment sous forme de granulés, de billes et de cylindres. Cette seconde formulation est plus particulièrement  
25 appropriée lorsque la conversion de monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et l'oxydation des particules carbonées par ce dioxyde d'azote sont réalisées de manière concomitante à la surface du filtre à particules carbonées à oxyder.

Un troisième mode de réalisation de l'invention, consiste à  
30 associer au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote un système dit piège à NOx. Il s'agit d'un système catalytique capable d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote puis d'adsorber le dioxyde d'azote ainsi formé. Le dioxyde d'azote ainsi stocké n'est relargué que dans des conditions

spécifiques. Ces conditions spécifiques sont en particulier liées à la température et/ou le rapport oxygène/hydrocarbures à l'échappement. (N.TAKAHASHI et al ; Catalysis Today ; N°27, 1996, 63-69). Ces pièges à NOx sont généralement à base de platine et de barium.

5

Selon un mode de réalisation particulier, ce système piège à NOx peut consister en une composition comprenant un support à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un  
10 autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares. Convient également une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde  
15 de zirconium.

Ces systèmes se présentent généralement sous forme de poudres mais peuvent éventuellement être mis en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ils peuvent aussi être utilisés dans des systèmes catalytiques comprenant un  
20 revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces systèmes, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Un tel système piège à NOx peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention selon deux modes de réalisation.

Selon un premier mode, on peut envisager de le déposer sur le  
25 support comportant le catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un second mode de réalisation, ce système de piège à NOx est déposé conjointement avec le catalyseur de conversion, CC, sur le filtre  
30 contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le dioxyde d'azote est généré par passage des gaz d'échappement à travers un support de

préférence de monolithe et plus préférentiellement du type "nid d'abeilles en céramique", sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, de préférence un catalyseur à base de platine. Le dioxyde d'azote ainsi généré est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'au filtre comportant les particules carbonées à oxyder. Ledit filtre est placé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec les particules soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

En ce qui concerne plus particulièrement le filtre à la surface duquel sont fixées les particules carbonées, il peut être de forme et structure conventionnelles. Classiquement, il comprend un ou plusieurs tamis en toile métallique à travers lesquels circulent les gaz d'échappement. Toutefois il peut également s'agir d'un filtre de type "paroi filtrante en céramique" ou "mousse en céramique" ou matériaux fibreux.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'effectuer la combustion à une gamme de températures significativement élargie comparativement aux procédés classiques. Les résultats présentés dans les exemples ci-après rendent compte tout particulièrement de cette efficacité.

Les exemples et figures présentés ci-après sont soumis à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

## **Figures :**

### **Figure 1**

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement témoin (avec un catalyseur de conversion de NO en NO<sub>2</sub> et une alumine imprégnée de 15% poids en cérium) en sortie de réacteur.

### **Figure 2**

Analyse par infrarouge de la composition des gaz d'échappement témoin (avec catalyseur de conversion de NO en NO<sub>2</sub> et suies nonensemencées) en sortie de réacteur.

Figure 3

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement ensemencés par un catalyseur COS et mis en présence d'un catalyseur CC, en amont du réacteur.

5

Figure 4

Analyse par infrarouge de la composition de suies ensemencées et issue d'un moteur et mis en présence d'un catalyseur CC en amont du réacteur.

10

**MATERIELS**

Dans les exemples 1 à 4 présentés ci-après, le catalyseur de conversion, CC, mis en œuvre en entrée du réacteur est un catalyseur de conversion à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane (WO 97/49481). Ce type de catalyseur est très efficace pour l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub> dès 200°C.

Dans les exemples 1 et 3 l'alumine ou la suie mise en œuvre en sortie du réacteur sont des produits industriels. Dans ces deux exemples l'alumine CONDEA<sup>®</sup> commercialisé par CONDEA CHEMIE ou la suie (réf. ELFLEX 125 de chez CABOT) ont été préalablement imprégnés par le sol organique EOLYS<sup>®</sup> contenant 25 % poids en Ce et commercialisé par Rhodia. Après imprégnation, le produit est ensuite séché à 100°C sous air puis à 250°C sous azote avant d'être mis en œuvre dans l'essai de combustion. La teneur en oxyde de cérium a été maintenue constante à 15 % en poids de l'ensemble.

Dans l'exemple 4, la suie mise en œuvre correspond à une suie collectée (sur banc moteur fonctionnant selon le cycle UDC (European Urban Driving Cycle) dans un filtre à particules. Pour cet essai le gasoil mis en œuvre est additionné par 100 ppm de cérium issu du sol organique EOLYS<sup>®</sup>.

Les conditions du test d'oxydation du NO et des suies mis en œuvre pour les exemples 1 à 4 sont identiques et décrites dans l'exemple 1.

L'analyse de la composition des gaz en sortie du réacteur est effectuée par analyse FTIR directement sans condensation des effluents pour

30

éviter un piégeage de  $\text{HNO}_2$  ou  $\text{HNO}_3$  mais avec une dilution du flux de 30 l/h de mélange réactionnel par 90 l/h d'azote sec pour s'affranchir des interférences de  $\text{H}_2\text{O}$  sur l'analyse Infra Rouge de NO et  $\text{NO}_2$ . L'analyseur FTIR utilisé est celui commercialisé par la Société NICOLET.

5

### **EXEMPLE 1**

- Dans cet essai Témoin n° 1 l'ensemble est composé :
- en entrée de 50 mg de catalyseur  $\text{Pt/TiO}_2$  dilué dans  
10 150 mg de  $\text{SiC}$ ,
- en sortie de 20 mg d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  imprégné à 15 %  $\text{CeO}_2$  dilué dans 150 mg de  $\text{SiC}$ .

Après stabilisation du système catalytique à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1 h  
15 sous flux du mélange réactionnel  $\text{NO} = 900 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 = 10 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 10 \%$ , complémenté à 100 % par  $\text{N}_2$ , la température du réacteur est portée de 150 à  $400^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$  puis stabilisée à  $400^\circ\text{C}$ .

Les résultats reportés sur la figure 1 montrent que :

Dès  $220^\circ\text{C}$  le catalyseur  $\text{Pt/TiO}_2$  est actif pour l'oxydation de NO  
20 en  $\text{NO}_2$ . Le maximum d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  est de l'ordre de 75 % à  $350^\circ\text{C}$  puis se stabilise à  $400^\circ\text{C}$  et conduit à un ratio  $\text{NO}_2 = 65 \%$ / $\text{NO} = 35 \%$ .

On ne note pas de formation de CO, ce qui confirme que l'alumine imprégnée de 15 %  $\text{CeO}_2$  est inerte vis à vis des réactions mises en œuvre.

En conséquence, cet essai de référence montre qu'en absence de  
25 suie, le catalyseur à base de platine oxyde dès  $220^\circ\text{C}$  le NO en  $\text{NO}_2$ .

### **EXEMPLE 2**

On procède comme à l'exemple 1 en associant dans cet essai  
30 Témoin n° 2 :

- en entrée du réacteur : 50 mg de catalyseur  $\text{Pt/TiO}_2$  dilué dans 150 mg de  $\text{SiC}$ ,

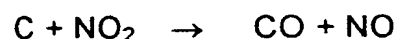
- en sortie du réacteur : 20 mg de suie CABOT dilué dans 150 mg de SiC.

Les résultats reportés sur le graphe de la figure 2 montrent que :

Dès 200°C le catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> oxyde le NO en NO<sub>2</sub> comme dans l'essai témoin de l'exemple 1. Le maximum d'oxydation est observé pour une température de 350°C puis la concentration en NO<sub>2</sub> diminue très rapidement entre 350 et 400°C. A la température du palier à 400°C on ne détecte pas de NO<sub>2</sub> ; la totalité des oxydes d'azote est détectée sous forme de NO.

A partir de 380°C, la teneur en CO devient significative ce qui indique un début de combustion lente de la suie CABOT par le NO<sub>2</sub>.

Ce second essai témoin montre que dans les conditions de l'application diesel le catalyseur à base de platine oxyde dès 200°C le NO en NO<sub>2</sub> puis à partir de 350°C le NO<sub>2</sub> formé sur la catalyseur est réduit par le carbone de la suie CABOT selon les réactions chimiques



ce qui conduit à l'équilibre à 400°C à un niveau de NO identique à celui d'origine et à une concentration en NO<sub>2</sub> nulle au début du palier puis qui augmente sensiblement au cours du temps.

### **EXEMPLE 3**

- On procède comme à l'exemple 1 en associant dans l'essai n°3 :

en entrée du réacteur 50 mg du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> dilué dans 150 mg de SiC,

- en sortie du réacteur 20 mg d'une suie CABOTensemencée à 15 % poids de CeO<sub>2</sub> par de l'additif EOLYS® dilué dans 150 mg de SiC.

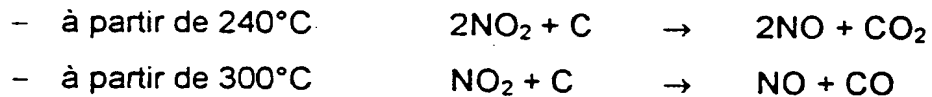
Les résultats reportés sur la figure 3 montrent que :

- à partir de 220°C la conversion de NO en NO<sub>2</sub> débute, vers 240°C on détecte une teneur en NO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 ppm.



- à partir de 240°C on ne détecte plus de NO<sub>2</sub> ce qui se traduit par un signal de NO identique à celui observé au palier à 150°C ;
- à partir de 300°C une formation significative de CO est observée, la quantité de CO produite est de l'ordre de 100 ppm à 380°C ;
- 5        - à la température de 400°C l'analyse du gaz sortie réacteur fait apparaître une teneur en CO nulle et une forte oxydation de NO en NO<sub>2</sub>.

Cet essai de l'invention montre que l'association d'un catalyseur de conversion et d'une suieensemencée par de l'oxyde de cérium entraîne la combustion de la suie dès 240°C. Les réactions mises en œuvre sont les  
10        suivantes :



Ce qui se traduit par une absence de production de NO<sub>2</sub> entre 240 et 400°C.

15

#### **EXEMPLE 4**

On procède comme à l'exemple 3 en associant cette fois dans l'essai n° 4, 50 mg de catalyseur de conversion Pt/TiO<sub>2</sub> et 20 mg de suie issue  
20        d'un moteur en substitution de la suie CABOT décrite dans l'exemple 3.

L'analyse de la composition chimique de cette suie collectée dans un filtre à particules monté sur un véhicule diesel fonctionnant avec un gasoil additivé par 100 ppm de l'additif EOLYS commercialisé par Rhodia, montre que la teneur en CeO<sub>2</sub> est de 13,4 % poids par rapport à la suie brute.

25

Les résultats reportés sur la figure 4 confirment les résultats de l'essai n° 4 caractéristique d'un début d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> dès 220°C. Dès lors que la totalité de la suie mise en œuvre dans l'essai est oxydée par le NO<sub>2</sub> produit par le catalyseur amont, la composition de sortie correspond à un ratio NO/NO<sub>2</sub> caractéristique de l'activité du catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub>.

30

Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que :

- La température d'inflammation des suies est abaissée de façon significative lorsque les particules de carbone contiennent de l'oxyde de

cérium issu d'un additif tel que le produit EOLYS®. En absence de cet additif, la réaction d'oxydation du carbone par le NO<sub>2</sub> produit sur le catalyseur à base de platine placé en amont, se produit à partir de 350°C contre 220°C lorsque la suie contient de l'oxyde de cérium.

- 5                    –        La concentration en NO<sub>2</sub> en sortie du réacteur contenant l'association en entrée d'un catalyseur d'oxydation et en sortie d'une suie additivée, est très fortement diminuée jusqu'à 400°C. En l'absence d'oxyde de cérium dispersé dans et/ou sur de la suie et/ou en l'absence de suie en aval du catalyseur d'oxydation à base de platine, on détecte majoritairement dans le
- 10 flux réactionnel du NO<sub>2</sub>. Dans les conditions d'utilisation sur véhicule ceci se traduirait par un rejet dans l'atmosphère d'acide nitrique.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites  
5 particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules est un composé contenant au moins une terre rare.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la terre rare est choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le  
20 praséodyme, le lanthane et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le composé contenant au moins une terre rare comprend du cérium en mélange avec au moins un autre élément choisi parmi le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition comme les éléments des colonnes  
25 IB, VIIA et VIII de la classification périodique, notamment le cuivre, le manganèse et le fer.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le ou les élément(s) sont présent(s) dans le catalyseur indépendamment l'un de l'autre sous la forme de leur oxyde respectif ou non.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation ensemencé au niveau des particules carbonées y est incorporé via l'introduction d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation est ensemencé au niveau des suies via son introduction soit dans l'air à l'admission du moteur, soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui même en  
5 amont du filtre à particules.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation ensemencé au niveau des particules carbonées est comprise entre 0,1 % et 30 % de préférence entre 0,1 % et 15 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation est au moins de 0,5 % et de préférence au moins de 2 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est ajustée par un changement du réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies collectées sur le filtre.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est générée par voie catalytique.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 caractérisé en ce que l'on génère le dioxyde d'azote par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée dans une étape préliminaire à l'oxydation des particules carbonées.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée en amont du  
30 filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée par mise en contact du gaz d'échappement avec un catalyseur de conversion, CC,

du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote présent sur un support qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder et au travers duquel passe ledit gaz d'échappement.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 ou 13  
5 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée de manière concomitante à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que la  
10 conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée au niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées à oxyder.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le catalyseur permettant la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

20. Procédé selon l'une des revendications 10 et 12 à 19  
15 caractérisé en ce que le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est choisi parmi ceux à base de platine, palladium, ruthénium, rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine tel que l'oxyde de rhodium  $Rh_2O_3$  ou analogue ainsi que les oxydes simples ou mixtes tels que les oxydes de métaux de transition comme ceux à base de  
20 cérium et/ou de manganèse tels  $CeO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_3-CeO_2$ ,  $Mn_2O_3-CeO_2-ZrO_2$  et les systèmes perovskites.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le catalyseur est déposé sur un support du type alumine, titane, silice, zéolithe sous une forme pure ou dopée.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que le  
25 catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est à base de platine déposé sur de l'oxyde de titane dopé au lanthane.

23. Procédé selon l'une des revendications 12 à 22 caractérisé  
30 en ce qu'on associe au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote un système dit piège à  $NO_x$ .

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le système est une composition comprenant un support à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare

autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares ou une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 à 22 caractérisé en ce qu'on génère le dioxyde d'azote par passage des gaz d'échappement à travers un support sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote de manière à générer le dioxyde d'azote qui est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'à un filtre métallique contenant les particules carbonées à oxyder, localisé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec lesdites particules carbonées soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

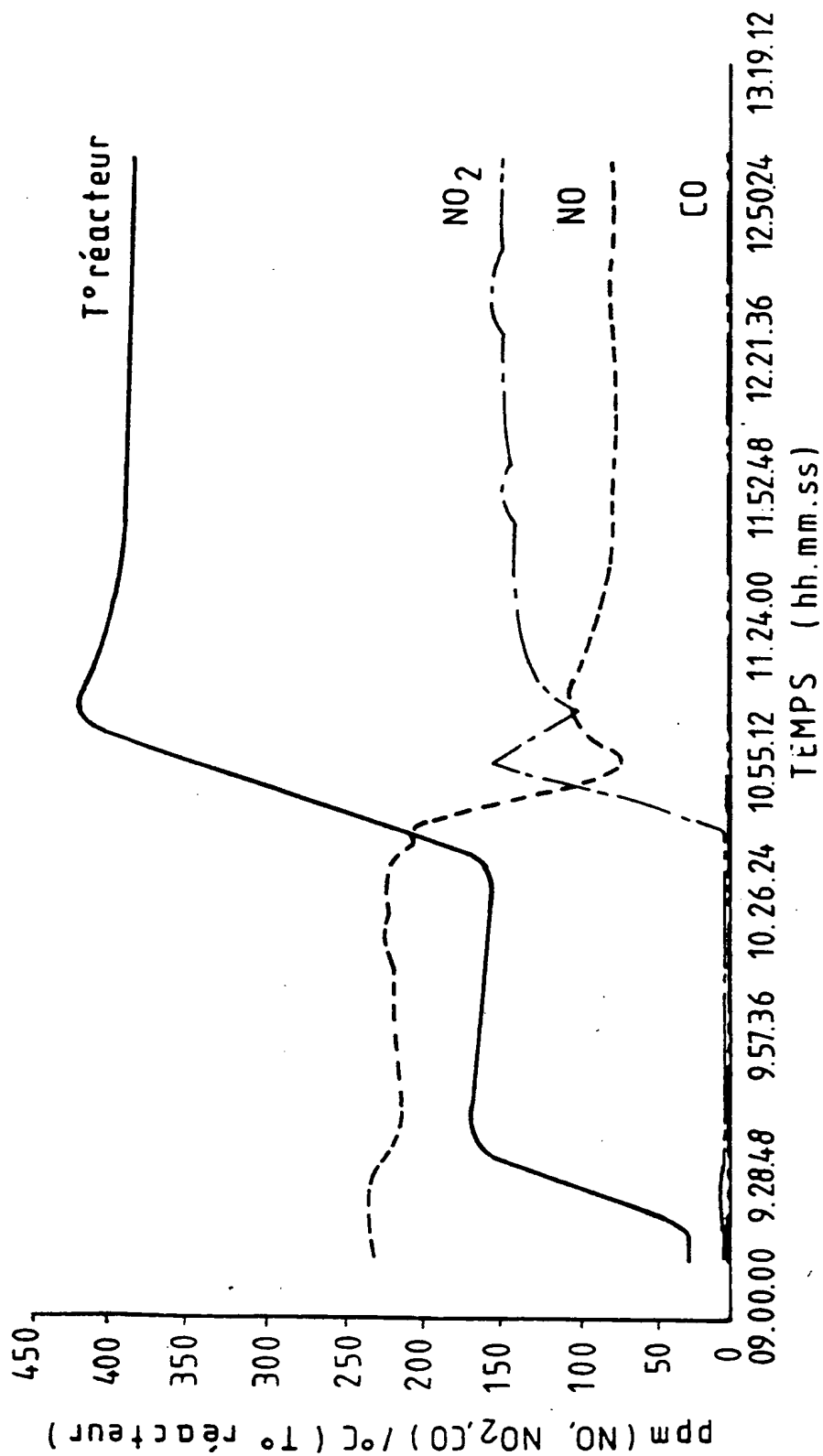


FIG.1

2 / 4

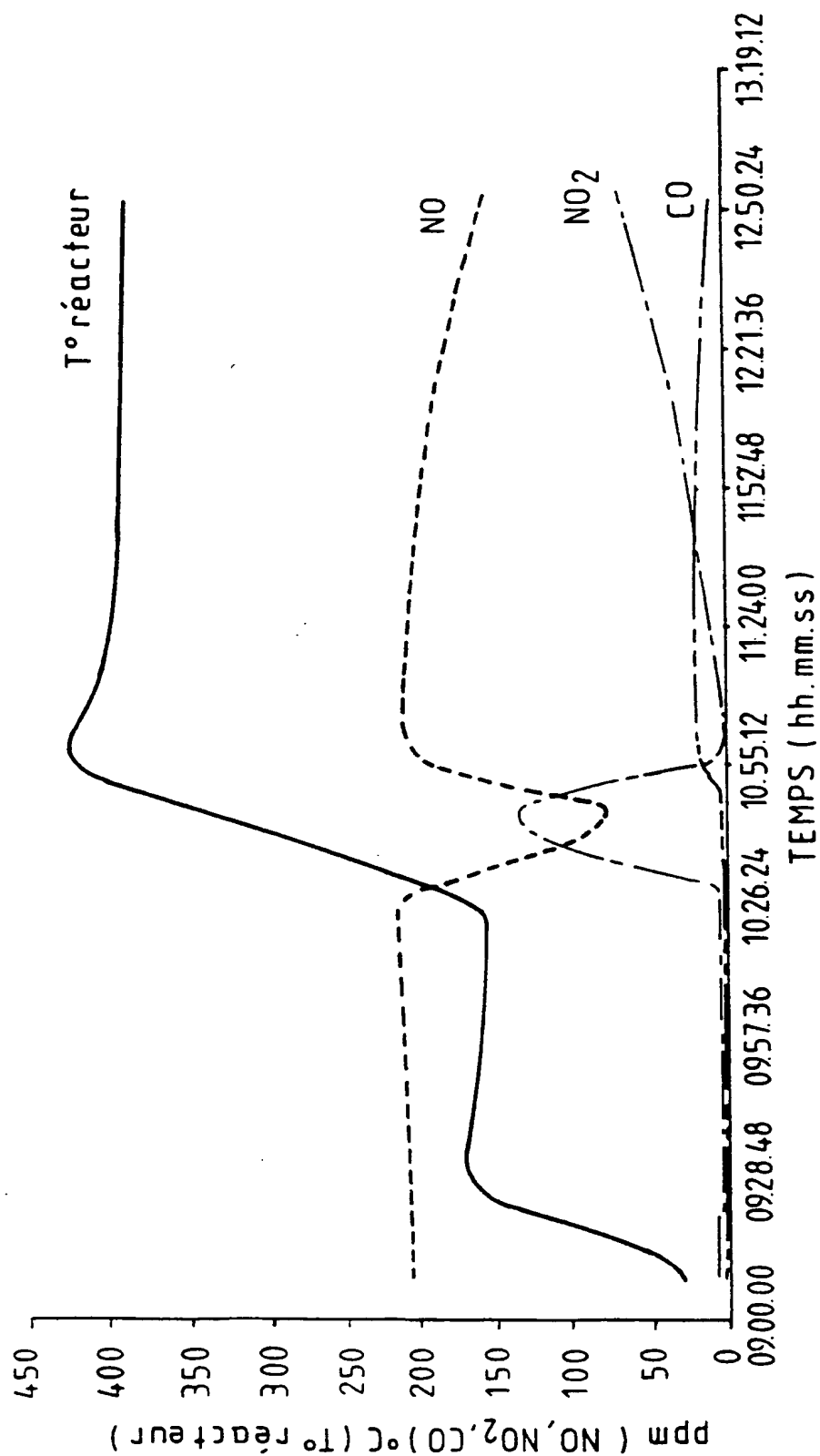


FIG. 2



3/4

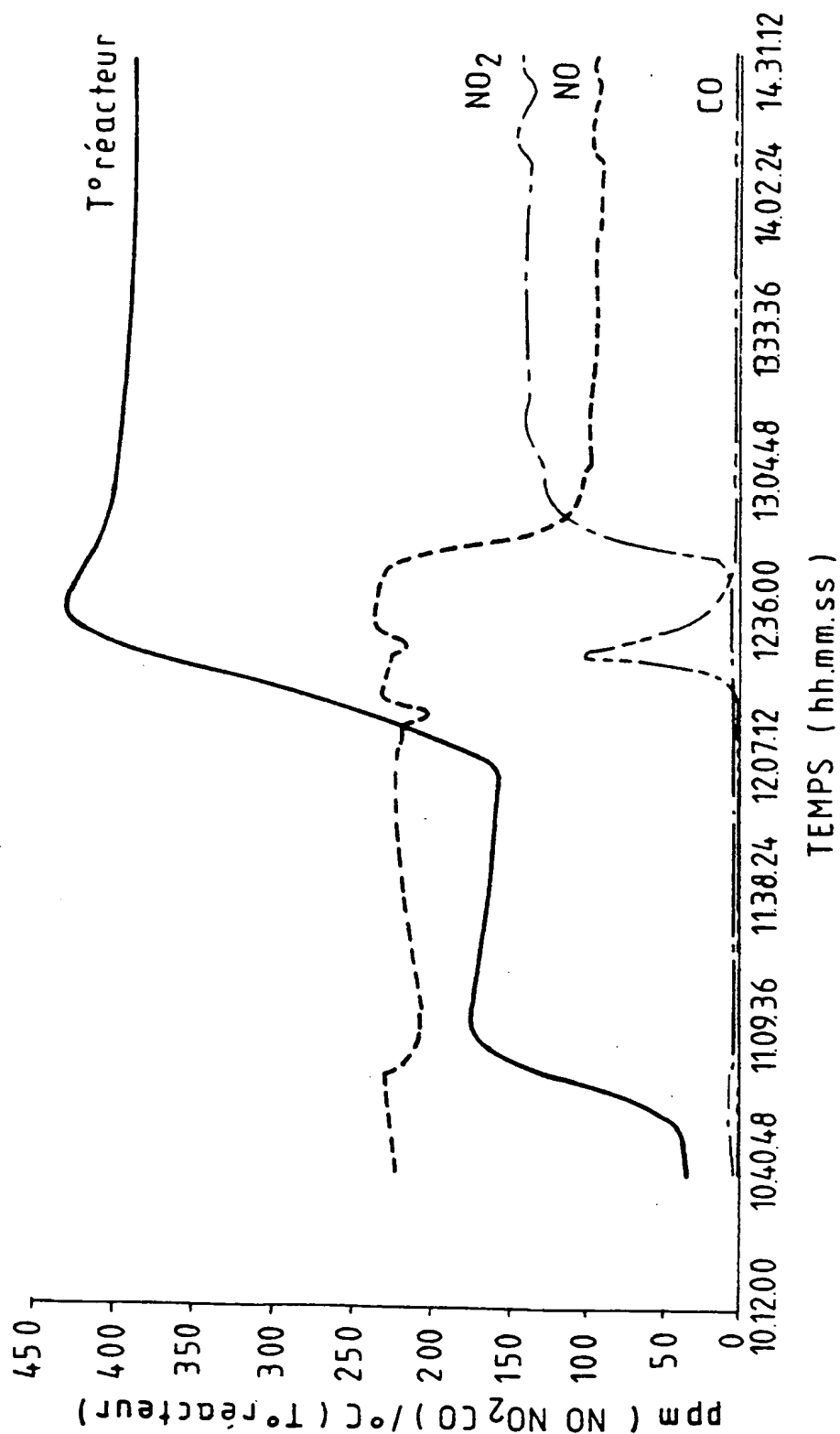


FIG. 3

4 / 4

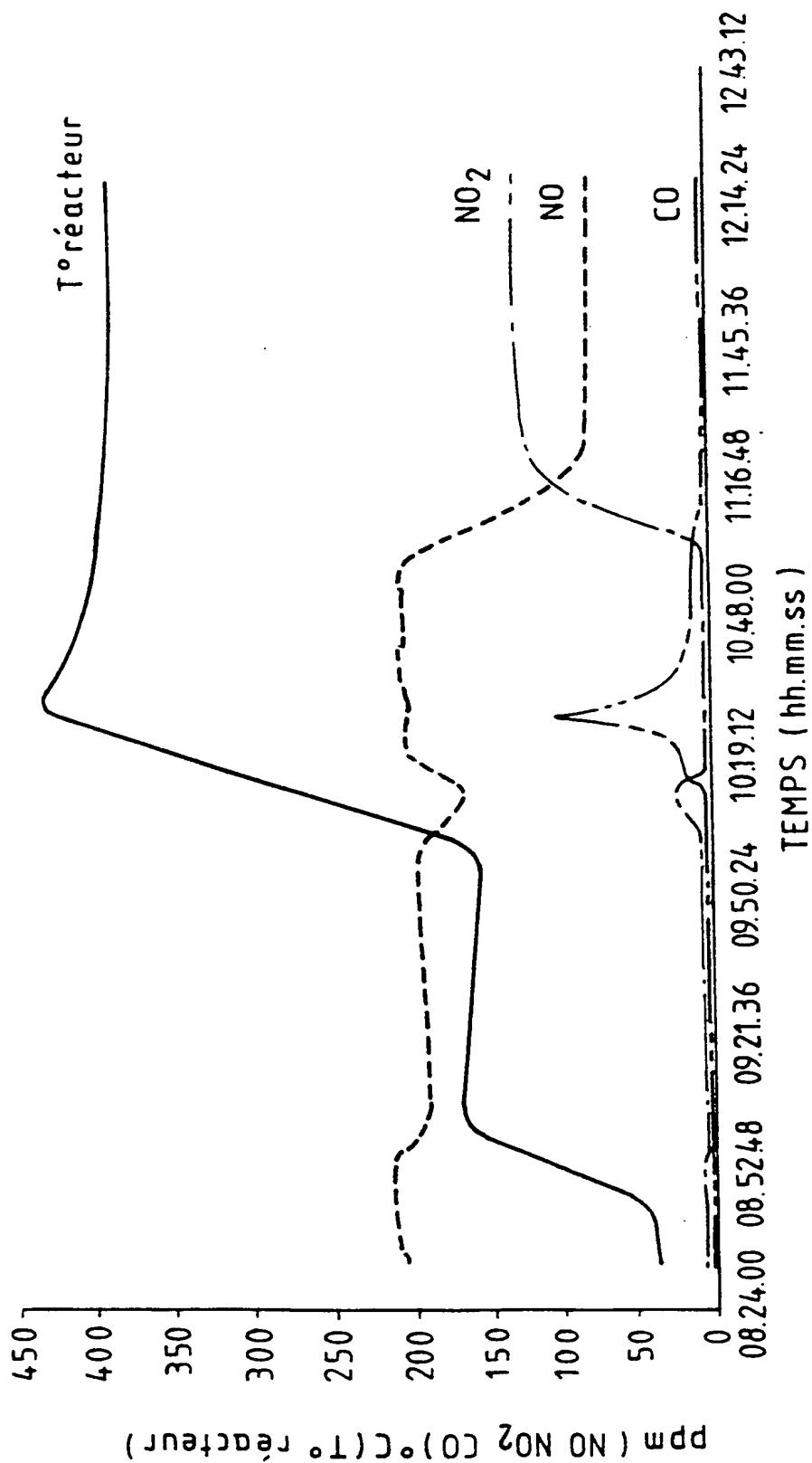


FIG.4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/FR 99/01378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 F01N3/02 C10L10/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 F01N C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 February 1997 (1997-02-19) abstract; figure 1 ----	1-8, 12-23,25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 August 1997 (1997-08-07) page 9, line 7 - line 20 A page 28, line 3 -page 31, line 5; figures ----	1-8, 12-23,25
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 April 1998 (1998-04-15) abstract; figures ----- -/--	9,10
A		1,12-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1999

Date of mailing of the international search report

22/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sideris, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern    nal Application No

PCT/FR 99/01378

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKAAKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 May 1997 (1997-05-09) & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 August 1998 (1998-08-19) claims 5-8; figure 8 ---	1, 11-15
A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 November 1989 (1989-11-15) cited in the application page 2, line 43 -page 4, line 9; figure 1 ---	1, 12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 098 (C-106), 8 June 1982 (1982-06-08) & JP 57 030522 A (TSUCHIYA MFG CO LTD), 18 February 1982 (1982-02-18) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract ---	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 March 1996 (1996-03-26) -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/FR 99/01378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0758713 A	19-02-1997	JP 9053442 A US 5746989 A	25-02-1997 05-05-1998
WO 9728358 A	07-08-1997	AU 2253597 A	22-08-1997
EP 0835684 A	15-04-1998	JP 10159552 A NO 974706 A	16-06-1998 14-04-1998
WO 9716632 A	09-05-1997	EP 0859132 A	19-08-1998
EP 0341832 A	15-11-1989	US 4902487 A AT 132940 T DE 68925382 D DE 68925382 T DK 233389 A ES 2081301 T GR 3018800 T IE 71167 B JP 1318715 A	20-02-1990 15-01-1996 22-02-1996 15-05-1996 14-11-1989 01-03-1996 30-04-1996 29-01-1997 25-12-1989
JP 57030522 A	18-02-1982	JP 1498270 C JP 63047496 B	29-05-1989 22-09-1988
JP 09079024 A	25-03-1997	NONE	
US 5501714 A	26-03-1996	US 5693106 A US 5584894 A CA 2214216 A EP 0815185 A JP 11502242 T WO 9628524 A BR 9606909 A CA 2210256 A EP 0802960 A WO 9621708 A AU 2656495 A CA 2191755 A EP 0763080 A WO 9533023 A US 5743922 A AU 5602194 A CA 2149035 A EP 0668899 A JP 8503508 T WO 9411467 A AU 3336893 A WO 9312207 A US 5749928 A US 5266083 A AT 121764 T DE 68922406 D DE 68922406 T DK 112591 A EP 0451207 A ES 2074156 T JP 4504133 T WO 9007561 A US 5215652 A	02-12-1997 17-12-1996 19-09-1996 07-01-1998 23-02-1999 19-09-1996 21-10-1997 18-07-1996 29-10-1997 18-07-1996 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 07-12-1997 28-04-1996 08-06-1994 26-05-1994 30-08-1995 16-04-1996 26-05-1994 19-07-1993 24-06-1993 12-05-1998 30-11-1993 15-05-1995 01-06-1995 31-08-1995 12-06-1991 16-10-1991 01-09-1995 23-07-1992 12-07-1990 01-06-1993

PCT/FR 99/01378

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 99/01378

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 F01N3/02 C10L10/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 F01N C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 février 1997 (1997-02-19) abrégé; figure 1 ---	1-8, 12-23, 25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 août 1997 (1997-08-07) page 9, ligne 7 - ligne 20 A page 28, ligne 3 -page 31, ligne 5; figures ---	1-8, 12-23, 25
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 avril 1998 (1998-04-15) abrégé; figures ---	9, 10
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 avril 1998 (1998-04-15) abrégé; figures ---	1, 12-19
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sideris, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKAAKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 mai 1997 (1997-05-09) & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 août 1998 (1998-08-19) revendications 5-8; figure 8 ---	1,11-15
A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 novembre 1989 (1989-11-15) cité dans la demande page 2, ligne 43 -page 4, ligne 9; figure 1 ---	1,12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 098 (C-106), 8 juin 1982 (1982-06-08) & JP 57 030522 A (TSUCHIYA MFG CO LTD), 18 février 1982 (1982-02-18) abrégé ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 (1997-07-31) & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé ---	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 mars 1996 (1996-03-26) -----	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 99/01378

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0758713	A	19-02-1997	JP 9053442 A		25-02-1997
			US 5746989 A		05-05-1998
WO 9728358	A	07-08-1997	AU 2253597 A		22-08-1997
EP 0835684	A	15-04-1998	JP 10159552 A		16-06-1998
			NO 974706 A		14-04-1998
WO 9716632	A	09-05-1997	EP 0859132 A		19-08-1998
EP 0341832	A	15-11-1989	US 4902487 A		20-02-1990
			AT 132940 T		15-01-1996
			DE 68925382 D		22-02-1996
			DE 68925382 T		15-05-1996
			DK 233389 A		14-11-1989
			ES 2081301 T		01-03-1996
			GR 3018800 T		30-04-1996
			IE 71167 B		29-01-1997
			JP 1318715 A		25-12-1989
JP 57030522	A	18-02-1982	JP 1498270 C		29-05-1989
			JP 63047496 B		22-09-1988
JP 09079024	A	25-03-1997	AUCUN		
US 5501714	A	26-03-1996	US 5693106 A		02-12-1997
			US 5584894 A		17-12-1996
			CA 2214216 A		19-09-1996
			EP 0815185 A		07-01-1998
			JP 11502242 T		23-02-1999
			WO 9628524 A		19-09-1996
			BR 9606909 A		21-10-1997
			CA 2210256 A		18-07-1996
			EP 0802960 A		29-10-1997
			WO 9621708 A		18-07-1996
			AU 2656495 A		21-12-1995
			CA 2191755 A		07-12-1995
			EP 0763080 A		19-03-1997
			WO 9533023 A		07-12-1997
			US 5743922 A		28-04-1996
			AU 5602194 A		08-06-1994
			CA 2149035 A		26-05-1994
			EP 0668899 A		30-08-1995
			JP 8503508 T		16-04-1996
			WO 9411467 A		26-05-1994
			AU 3336893 A		19-07-1993
			WO 9312207 A		24-06-1993
			US 5749928 A		12-05-1998
			US 5266083 A		30-11-1993
			AT 121764 T		15-05-1995
			DE 68922406 D		01-06-1995
			DE 68922406 T		31-08-1995
			DK 112591 A		12-06-1991
			EP 0451207 A		16-10-1991
			ES 2074156 T		01-09-1995
			JP 4504133 T		23-07-1992
			WO 9007561 A		12-07-1990
			US 5215652 A		01-06-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demo Internationale No

PCT/FR 99/01378

Document brevet cité  
au rapport de recherche

Date de  
publication

Membre(s) de la  
famille de brevet(s)

Date de  
publication

US 5501714 A

US 5034020 A

23-07-1991